

威麦宁的酚性成分

张雯洁² 李兴从¹ 刘玉青¹ 姚荣成³ 野中源一郎⁴ 杨崇仁^{1*}

(¹ 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

(² 云南省药品检验所, 昆明 650011)

(³ 曲靖地区人民医院, 曲靖)

(⁴ 九州大学, 日本, 福岡)

PHENOLIC CONSTITUENTS FROM FAGOPYRUM DIBOTRYS

ZHANG Wen-Jie², LI Xing-Cong¹, LIU Yu-Qing¹, YAO Rong-Cheng³
NONAKA Gen-Ichiro⁴, YANG Chong-Ren^{1*}

(¹ Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

(² Yunnan Institute for Drug Control, Kunming 650031)

(³ The Hospital of Qujing, Yunnan)

(⁴ Kyushu University, Fukuoka, Japan)

关键词 金荞麦, 酚性成分

Key words *Fagopyrum dibotrys*, Phenolic constituents

威麦宁为蓼科荞麦属植物金荞麦(*Fagopyrum dibotrys* (D. Bon)Hara = *Fagopyrum cymosum* (Trev.)Meisn.)干燥根茎提取的抗癌活性部位。金荞麦也称野荞麦、天荞麦根等, 在《本草拾遗》、《李氏草秘》、《纲目拾遗》中均有记载, 味酸苦, 性寒, 有清热解毒、祛风利湿的功效, 是一种民间常用中草药。药理和临床研究表明威麦宁对肺癌有一定的治疗作用, 并能缓解放疗、化疗的副作用。我们过去曾报道了威麦宁的化学特性, 并用薄层层析和高压液相色谱分析了其化学组成^[1]。本文作为开发新药威麦宁基础研究的一部分, 进一步对其酚性成分进行研究。

威麦宁经葡聚糖凝胶和大孔吸附树脂柱层析反复分离得到 6 个酚性化合物, 经旋光、核磁共振波谱及负离子快速原子轰击质谱测定, 分别鉴定为: 3, 4-二羟基苯甲酸 (1)、没食子酸 (2)、(-) 表儿茶素 (3)、(-) 表儿茶素-3-O-没食子酸酯 (4)、原矢车菊素 B-2 (5)、原矢车菊素 C-1 (6), 其中原矢车菊素 B-2 为主要成分, 含量为该活性部位的 0.19%。

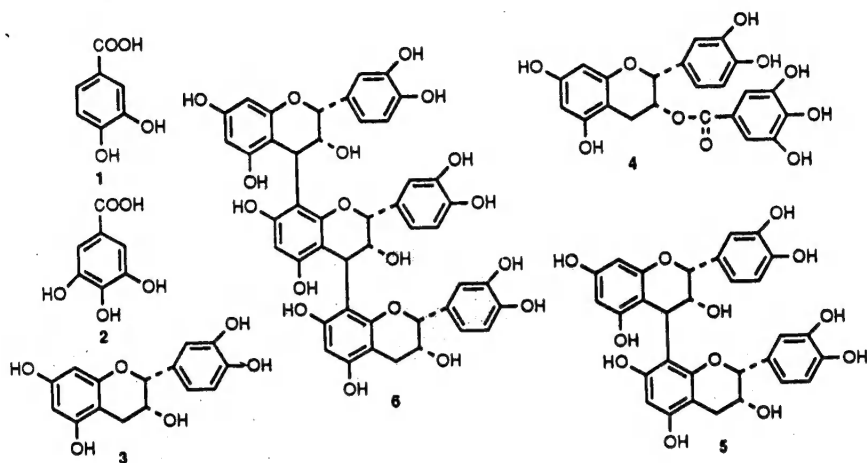
实验部分

熔点用 WC-1 型显微熔点仪测定, 温度未校正。紫外光谱用 UV-210A 型紫外光谱仪测定。核磁共振波谱用 AM-400 型核磁共振波谱仪测定。柱层析用葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 和大孔吸附树脂 MCI gel, 薄层层析用硅胶薄层层析板 (Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck), 展开剂为苯-醋酸乙酯-甲酸 (3:

* 通讯联系人

6:1)。

威麦宁 270 g 加水溶解后过滤, 滤液经过 Sephadex LH-20 柱层析, 分别得到 H_2O , 60%MeOH, 80%MeOH, MeOH 以及 50% Me_2CO 洗脱部分。80%MeOH 洗脱部分经 Sephadex LH-20 和 MCI gel 反复柱层析分离得到化合物 1(95 mg)、2(62 mg)和 3(61 mg); MeOH 洗脱部分经 Sephadex LH-20 和 MCI gel 反复柱层析分离得到化合物 5(513 mg)和 6(37mg); 50% Me_2CO 洗脱部分经 Sephadex LH-20 和 MCI gel 反复柱层析纯化得到化合物 4(73 mg)。



3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxybenzoic acid) (1) 得率 0.035%, 为白色颗粒状结晶, mp 199—200℃; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}(\text{lge})$: 208.5(4.35), 216(4.26), 257(3.96), 294(3.71); FAB-MS m/z : 153[M-H] $^-$, 137[M-OH] $^-$, 109[M-COOH] $^-$; $^1\text{H NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: δ 7.52(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-2), 6.89(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, H-5), 7.47(1H, dd, $J=8.0\text{Hz}$, 2.0Hz, H-6); $^{13}\text{C NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: δ 122.83(C-1), 117.37(C-2), 145.44(C-3), 150.73(C-4), 115.58(C-5), 123.58(C-6), 168.26(COOH)。

没食子酸(gallic acid) (2) 得率 0.023%, 为白色针状结晶, mp 222—223℃; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}(\text{lge})$: 217(4.44), 270(3.97); FAB-MS m/z : 169[M-H] $^-$, 153[M-OH] $^-$, 125[M-COOH] $^-$; $^1\text{H NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: δ 7.12(2H, s, H-2, H-6); $^{13}\text{C NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: δ 122.05(C-1), 110.07(C-2, C-7), 145.93(C-3, C-5), 138.60(C-4), 168.02(COOH)。

(-)-表儿茶素[(-)epicatechin] (3)^[2] 得率 0.023%, 为白色针状结晶, $[\alpha]_{\text{D}}^{19}-61^\circ$ ($c=0.34$, MeOH); $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}(\text{lge})$: 209(4.70), 226(4.29), 280.5(3.68), 287(3.55); FAB-MS m/z : 289[M-H] $^-$; $^1\text{H NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: δ 4.85(1H, s, H-2), 4.18(1H, s, H-3), 2.83(1H, dd, $J=16.0\text{Hz}$, 4.4Hz, H-4a), 2.71(1H, dd, $J=16.0\text{Hz}$, 3.2Hz, H-4b), 5.90(1H, d, $J=2.2\text{Hz}$, H-6), 6.00(1H, d, $J=2.2\text{Hz}$, H-8), 7.03(1H, d, $J=1.7\text{Hz}$, H-2'), 6.77(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, H-5'), 6.81(1H, dd, $J=8.0\text{Hz}$, 2.0Hz, H-6'); $^{13}\text{C NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: δ 79.39(C-2), 66.84(C-3), 28.89(C-4), 99.73(C-4a), 95.62, 96.15(C-6,8), 157.07, 157.51(C-5,7,8a), 132.18(C-1'), 115.44(C-2'), 145.33(C-3'), 145.19(C-4'), 115.20(C-5'), 119.30(C-6')。

(-)-表儿茶素-3-O-没食子酸酯[(-)epicatechin 3-O-gallate](4)^[3] 得率 0.027%, 为类白色无定形粉末, $[\alpha]_{\text{D}}^{19}-132^\circ$ ($c=0.42$, MeOH); $\text{UV}\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}(\text{lge})$: 207.5(4.86), 278.5(4.20); FAB-MS m/z : 441[M-H] $^-$; $^1\text{H NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: δ 5.11(1H, s, H-2), 5.50(1H, m, H-3), 2.88—3.05(1H, m, H-4), 6.01(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-6), 6.04(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-8), 7.07(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, H-2'), 6.76(1H, d, $J=8.0\text{Hz}$, H-5'), 6.87(1H, dd, $J=8.0\text{Hz}$, 2.0Hz, H-6'), 7.02(2H, s, H-2'',6''); $^{13}\text{C NMR}[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$: δ 78.02(C-2), 69.49(C-3),

26.52(C-4), 98.84(C-4a), 95.68, 96.47(C-6,8), 156.96, 157.41, 157.69(C-5, 7, 8a), 131.26(C-1'), 114.86(C-2'), 145.39(C-3'), 145.46(C-4'), 115.58(C-5'), 119.06(C-6'), 166.20(COO), 121.67(C-1''), 109.91(C-2'', 6''), 145.86(C-3'', 5''), 138.82(C-4'')。

原矢车菊素 B-2(procyanidin B-2) (5) ^[2,3] 得率 0.19%, 为黄棕色无定形粉末, $[\alpha]_D^{15} + 0.56^\circ$ ($c = 0.89$, MeOH); $UV \lambda_{\max}^{MeOH} (lge)$: 208(4.96), 281(3.95); FAB-MS m/z : 577[M-H]⁻; 289[M-(epicatechin)]⁻; ¹H NMR [(CD₃)₂CO]: δ 2.73(1H, brd, $J = 16.0\text{Hz}$, H-4''a), 2.89(1H, dd, $J = 16.0\text{Hz}$, 4.0Hz, H-4''b), 3.98(1H, m, H-3), 4.32(1H, m, H-3'), 4.71(1H, s, H-4), 4.98(1H, brs, H-2'), 5.05(1H, brs, H-2), 5.93—6.03(3H, m, H-6, 6', 8'), 6.64—6.96(6H, Ar-H); ¹³C NMR[(CD₃)₂CO]: δ 76.84(C-2), 79.17(C-2''), 72.85(C-3), 66.30(C-3''), 36.81(C-4), 29.01(C-4''), 97.09(C-4a), 100.56(C-4''a), 95.92, 96.45(C-6, 6'', 8, 8''), 154.26, 155.78, 157.51, 158.29(C-5, 5'', 7, 7'', 8a, 8''a), 132.20(Ar-1), 115.49(Ar-2), 145.32(Ar-3), 145.21(Ar-4), 115.16(Ar-5), 119.22(Ar-6), 131.65(Ar-1'), 114.88(Ar-2'), 145.15(Ar-3'), 144.98(Ar-4'), 114.88(Ar-5'), 106.95(Ar-6')。

原矢车菊素 C-1(procyanidin C-1) (6) ^[4] 得率 0.014%, 为棕色无定形粉末, $[\alpha]_D^{18} + 59^\circ$ ($c = 0.16$, MeOH); $UV \lambda_{\max}^{MeOH} (lge)$: 206(5.11), 280.5(4.17); FAB-MA m/z : 865 [M-H]⁻, 577[M-(epicatechin)]⁻; ¹H NMR [(CD₃)₂CO]: δ 2.70—2.90(2H, m, H-4''), 4.33(1H, m, H-3''), 4.73(2H, m, H-4, 4''), 4.99(1H, s, H-2''), 5.03(1H, brs, H-2'), 5.17(1H, brs, H-2), 5.96—6.04(4H, m, H-6, 6', 6'', 8), 6.67—7.17(9H, m, Ar-H); ¹³C NMR[(CD₃)₂CO]: δ 79.02(C-2), 76.54(C-2', 2''), 66.11(C-3), 72.81(C-3'), 71.70(C-3''), 29.05(C-4), 36.90(C-4'), 36.74(C-4''), 100.45, 97.20(C-4a, 4'a, 4''a), 95.81, 96.41(C-6, 6', 6'', 8, 8', 8''), 153.88, 154.41, 155.65, 156.32, 156.68, 157.28, 158.00, 158.33(C-5, 5', 5'', 7, 7', 7'', 8a, 8'a, 8''a), 132.01(Ar-1), 115.62(Ar-2), 145.19(Ar-3), 144.95(Ar-4), 115.62(Ar-5), 118.81(Ar-6), 131.59(Ar-1', 1''), 114.89(Ar-2', 2''), 144.95(Ar-3', 3''), 144.86(Ar-4', 4''), 114.89(Ar-5', 5''), 106.98(Ar-6', 6'')。

致谢 本室仪器组测定核磁共振谱和旋光, 日本广岛大学笠井良次先生测定 FAB-MS。

参 考 文 献

- [1] 姚荣成, 吴友仁, 杨崇仁等. 云南产金荞麦根茎抗肿瘤有效部位的化学研究. 云南植物研究, 1989, 11(2): 215—218.
- [2] Nonaka G-I, Nishioka I. Tannins and related compounds. VII. Phenylpropanoid-substituted epicatechins, *Cinchona succirubra*. (1). *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(12): 4268—4276.
- [3] Nonaka G-I, Nishioka I, Nagasawa T, et al. Tannins and related compounds. I. Rhubarb. *Chem Pharm Bull*, 1982, 29(10): 2862—2870.
- [4] Nonaka G-I, Kawahara O, Nishioka I. Tannins and related compounds. VIII. A new type of proanthocyanidin, cinchonains II a and II b from *Cinchona succirubra*. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(12): 4277—4282.